

GAS BARRIER FILM

Patent number: JP2001010003
Publication date: 2001-01-16
Inventor: NOMOTO AKIRA
Applicant: TOHCELLO CO LTD
Classification:
- international: *B32B9/00; B32B15/08; B32B27/40; B65D65/40; B32B9/00; B32B15/08; B32B27/40; B65D65/40; (IPC1-7): B32B27/40; B32B9/00; B32B15/08; B65D65/40*
- european:
Application number: JP19990181076 19990628
Priority number(s): JP19990181076 19990628

Report a data error here

Abstract of JP2001010003

PROBLEM TO BE SOLVED: To incorporate excellent gas barrier properties by providing a coating layer containing a polyurethane polymer as a main component at least on one side surface of a base material film made of a thermoplastic resin, and forming a coating layer made of a metal or a metal oxide thereon. **SOLUTION:** A first coating layer is formed of the gas barrier film formed of a water dispersible polyurethane polymer or particularly of a polyurethane polymer having ionicity and formed of a colloidal dispersion type coating agent obtained by dispersing fine particles each having a particle size of 0.5 μm or less in water. A contact angle of water on a surface of the coating layer is preferred to be 85 or less or further 80 or less, and a thickness of the coating layer is most preferably 0.01 to 2.0 μm . A second coating layer is not particularly limited if the second layer is an inorganic thin film, and more preferably an aluminum and aluminum oxide.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-10003

(P2001-10003A)

(43)公開日 平成13年 1 月16日 (2001. 1. 16)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
B 3 2 B 27/40		B 3 2 B 27/40	3 E 0 8 6
9/00		9/00	A 4 F 1 0 0
15/08		15/08	T
			F
B 6 5 D 65/40		B 6 5 D 65/40	D
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁)			

(21)出願番号 特願平11-181076

(22)出願日 平成11年 6 月28日 (1999. 6. 28)

(71)出願人 000220099

東セロ株式会社

東京都中央区京橋一丁目 3 番 3 号

(72)発明者 野本 晃

茨城県猿島郡総和町北利根 9 番 東セロ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ガスバリア性フィルム

(57)【要約】

【課題】熱可塑性樹脂からなる基材フィルムに無機質の薄膜を形成したフィルムのガスバリア性を高めた包装用蒸着フィルムを提供する。

【解決手段】熱可塑性樹脂からなる基材フィルムの少なくとも片面に、ポリウレタン系重合体を主成分とする第一被覆層 (a) を設け、更に該第一被覆層 (a) の上に、一種以上の金属または金属酸化物よりなる第二被覆層 (b) が形成されてなることを特徴とするガスバリア性フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】熱可塑性樹脂からなる基材フィルムの少なくとも片面に、ポリウレタン系重合体を主成分とする第一被覆層(a)を設け、更に該第一被覆層(a)の上に、一種以上の金属または金属酸化物よりなる第二被覆層(b)が形成されてなることを特徴とするガスバリア性フィルム。

【請求項2】前記第一被覆層(a)が、水分散性ポリウレタン系重合体から形成されることを特徴とする請求項1に記載のガスバリア性フィルム。

【請求項3】前記第一被覆層(a)が、イオン性を有するポリウレタン系重合体であり、粒子径が0.5μm以下の微粒子で水に分散したコロイド分散型の塗剤から形成されることを特徴とする請求項1に記載のガスバリア性フィルム。

【請求項4】前記第一被覆層(a)の、塗膜表面の水の接触角が85°以下であること特徴とする請求項1に記載のガスバリア性フィルム。

【請求項5】前記第一被覆層(a)の厚みが0.01μm～5.0μmであることを特徴とする請求項1に記載のガスバリア性フィルム。

【請求項6】前記第二被覆層(b)が、厚さ0.001μm～0.5μmのアルミニウムまたは酸化アルミニウムの無機薄膜であることを特徴とする請求項1に記載のガスバリア性フィルム。

【請求項7】前記第二被覆層(b)の上に、更に合成樹脂からなる保護層を設けたことを特徴とする請求項1に記載のガスバリア性フィルム。

【請求項8】請求項1～7のいずれかに記載のガスバリア性フィルムの少なくとも片面にヒートシール層を設けた包装用フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガスバリア性を有する、包装用蒸着フィルムに関するものである。さらに詳しくは、食品、医薬品等の包装用フィルムとして必要なガスバリア性を有した蒸着フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、食品、医薬品等の包装用として用いられる包装用フィルムは、内容物の酸化などを防止するため、ガスバリア性が必要とされる。

【0003】ガスバリア性フィルムとしては、二軸延伸ポリエステルや二軸延伸ポリプロピレンのようなプラスチックフィルムの表面に、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコールやエチレンービニルアルコール共重合体などのガスバリア性に優れた樹脂をコーティングあるいはラミネートしたフィルムが知られている。しかし、このようなガスバリア性樹脂を積層したフィルムは、水蒸気、酸素などに対するガスバリア性が未だ十分ではなく、高温でのガスバリア性が著しく低下する。またポリ

ビニルアルコールやエチレンービニルアルコール共重合体などは、低湿度でのガスバリア性は良好であるが、高湿度では十分ではない。

【0004】基材フィルムに無機質の薄膜を形成したフィルムとしては、例えば基材にアルミニウム、酸化珪素を蒸着したもの(特開昭49-41469号公報)あるいは基材に酸化アルミニウムを蒸着したもの(特開昭62-101428号公報)等が知られている。しかし、このような無機蒸着フィルムは、蒸着される基材フィルムの種類によって、ガスバリア性が不安定である。特に基材がポリオレフィン系フィルムである場合、ガスバリア性はいまだ十分ではない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、基材フィルムに無機質の薄膜を形成した前記のようなフィルムのガスバリア性を高めた、包装用蒸着フィルムを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために鋭意検討した結果、熱可塑性樹脂からなる基材フィルムの少なくとも片面に、ポリウレタン系重合体を主成分とする第一被覆層(a)を設け、更に該第一被覆層(a)の上に、一種以上の金属または金属酸化物よりなる第二被覆層(b)を形成することにより、優れたガスバリア性を有する包装用蒸着フィルムを得ることができた。

【0007】本発明は、前記第一被覆層(a)が水分散性ポリウレタン系重合体により形成されるガスバリア性フィルム、特に前記第一被覆層(a)がイオン性を有するポリウレタン系重合体であり、粒子径が0.5μm以下の微粒子で水に分散したコロイド分散型の塗剤から形成されるガスバリア性フィルムを提供する。

【0008】また本発明は、前記第一被覆層(a)の塗膜表面の水の接触角が、85°以下であるガスバリア性フィルムを提供する。本発明の第一被覆層(a)の厚みは、通常0.01μm～5.0μm程度である。

【0009】本発明の前記第二被覆層(b)は、厚さ0.001μm～0.5μmのアルミニウムまたは酸化アルミニウムの無機薄膜であることが好ましい。また、前記第二被覆層(b)の上に、更に合成樹脂からなる保護層を設けてもよい。前記ガスバリア性フィルムの少なくとも片面に、さらにヒートシール層を設け包装用フィルムとすることも可能である。

【0010】第一被覆層(a)

本発明の第一被覆層(a)を形成するポリウレタン系重合体は、水分散性ポリウレタン系重合体であることが好ましい。水分散性ポリウレタン系重合体は、水に分散可能なポリウレタン系重合体であれば特に制限されず、例えば乳化剤を用いて分散したもの、ポリウレタン系重合体に親水基をもたせ水に分散したものなどが挙げられ

る。好ましくは、ポリウレタン系重合体に親水基をもたせ水に分散したものであり、より好ましくは、イオン性の親水基をもったイオン性を有するポリウレタン系重合体である。

【0011】上記の水分散性ポリウレタン系重合体は、単独で使用してもよく、或いは2種以上の水分散性重合体を併用することも可能である。また必要に応じて架橋剤等を添加しても良い。

【0012】水分散性ポリウレタン系重合体の中には、本発明の特徴を阻害しない範囲で濡れ性向上剤、帯電防止剤、その他各種添加剤を加えることが可能である。

【0013】また本発明のポリウレタン系重合体は、粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以下の微粒子で水に分散した、コロイド分散型の塗剤であることが好ましい。水分散性ポリウレタン系重合体の分散粒子径は、さらに好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下であり、最も好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以下である。分散粒子径がこのような範囲であると、造膜性が良く、形成された被膜が緻密で、平滑なものが得られる。

【0014】上記水分散性ポリウレタン重合体には、水以外の溶媒、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、或いはその他ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等を必要に応じて、1種または2種以上を組み合わせることも可能である。

【0015】本発明の第一被覆層(a)を形成するコーティング方法としては、特に制限されず、グラビアコート法、リバースコート法、ロールコート法、バーコート法、スプレーコート法、エアナイフコート法などの慣用の方法を採用でき、これらを適当に組み合わせて実施することも可能である。また基材フィルムの製造時にコーティングをする、インラインコート法を用いてもかまわない。

【0016】また第一被覆層(a)の表面の水の接触角が 85° 以下、更には 80° 以下であることが好ましい。水の接触角が上記範囲であると、ガスバリア性が良好である。

【0017】上記第一被覆層(a)の厚みは、好ましくは $0.01\mu\text{m}\sim 5.0\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.01\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$ 、最も好ましくは $0.01\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ である。上記範囲であれば、ガスバリア性も良く、経済性も良い。

【0018】第二被覆層(b)

第二被覆層(b)は、無機薄膜であるならば特に制限されないが、例えばアルミニウム、珪素、チタン、ジルコニウム、錫、マグネシウムまたはその酸化物、窒化物、ふっ化物の単体、あるいはそれらの複合物等が挙げられ、好ましくはアルミニウム、酸化アルミニウム、酸化珪素であり、より好ましくはアルミニウムおよび酸化アルミニウムである。

【0019】上記第二被覆層(b)である無機薄膜は、

真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマ気相成長法(CVD法)などの真空プロセスにより形成される。

【0020】上記第二被覆層(b)の膜厚は、用途によって異なり、好ましくは $0.001\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ の範囲であるが、より好ましくは $0.001\mu\text{m}\sim 0.3\mu\text{m}$ である。上記の範囲であれば薄膜の連続性、クラックの発生しにくさ、可撓性の点で有効である。

【0021】基材フィルム

被覆基材フィルムは格別の制限はなく、シート状またはフィルム状の物であって、ポリオレフィン(ポリエチレン、ポリプロピレン等)、ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等)、ポリアミド(ナイロン-6、ナイロン-66等)、ポリ塩化ビニル、ポリイミド、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ポリスチレン、アイオノマー、セロファン、ポリビニルアルコール、あるいはこれらの共重合体など、一般にフィルム成形が可能な高分子材料の未延伸や延伸フィルムが使用できる。またこれらのフィルムに合成樹脂、バリア性材料、帯電防止剤等を被覆した複合フィルムも使用できる。基材は用途に応じて上記材料から適宜選択される。

【0022】基材フィルムは慣用のフィルム成形法、例えばTダイ法やインフレーション法などの熔融成形法や、溶液を用いたキャスト法などで成形することができる。基材フィルムは、未延伸でも良く、一軸および二軸延伸したものでもかまわない。延伸法としては慣用の延伸法、例えば、テンター延伸、チューブラー延伸、ロール延伸、圧延延伸、ベルト延伸や、これらを組み合わせた延伸などが適用できる。

【0023】基材フィルムの厚みは特に制限されず、包装適性、機械的強度、可撓性を考慮して適宜選択されるが、通常 $3\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 程度である。

【0024】この基材フィルムに用いられる樹脂材料に、例えば帯電防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑材、着色剤など公知の添加剤が、必要に応じて適宜添加される。

【0025】さらに基材フィルムの少なくとも片面は、表面処理またはアンカーコートされていてもよい。表面処理としては、コロナ放電処理、プラズマ処理、グロー放電処理、逆スパッタ処理、火炎処理、クロム酸処理、溶剤処理、粗面化処理などがある。アンカーコート剤は、種々の樹脂、例えば熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光線硬化性樹脂やカップリング剤で構成することができる。これらの表面改質によって、第一被覆層の密着性を向上させることが可能である。

【0026】ガスバリア性フィルム

本発明のガスバリア性フィルムの厚みは特に制限されず、包装適性、機械的強度、可撓性を考慮して適宜

選択されるが、通常 $3\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ 程度である。

【0027】本発明のガスバリア性フィルムのガスバリア性は、内容物の酸化などによる変質を防止するために必要な程度であればよいが、酸素透過度は $0.01\sim 30.0\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 、好ましくは $0.01\sim 20.0\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 、より好ましくは $0.01\sim 15.0\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$ である。

【0028】本発明のガスバリア性フィルムは、第二被覆層(b)の保護や包装フィルムに必要な印刷適性、ラミネート適性などを向上させるために、必要に応じて第二被覆層(b)上に、ポリエステル系、ポリウレタン系、アクリル系、ポリ酢酸ビニル系、アイオノマー系など種々のコーティング可能な樹脂を施してもよい。

【0029】またさらにガスバリア性を向上させるため、第二被覆層(b)の表面にガスバリア性材料、例えばポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリアクリロニトリルなどのバリア性樹脂を必要に応じて被覆することができる。

【0030】本発明のガスバリア性フィルムは、包装用途に応じてガスバリア性フィルムの片面もしくは両面に種々のヒートシール層を設けてもよい。ヒートシール層は、熱接着性ポリマーの種類に応じて慣用の方法、例えば、ドライラミネート法、押し出しラミネート法、塗布法などにより形成できる。

【0031】また、本発明の積層フィルムには、フィルムの種類、用途に応じて種々のラミネート層などが、更に形成されてもよい。

【0032】

【発明の効果】本発明は以上のように構成されており、熱可塑性樹脂からなる基材フィルムの少なくとも片面に、イオン性を有するポリウレタン系重合体を主成分とする第一被覆層(a)を設け、更に該第一被覆層(a)の上に、一種以上の金属および金属酸化物よりなる第二被覆層(b)を形成することにより、前記第一被覆層(a)を有しない場合に比べ、優れたガスバリア性を有した包装用蒸着フィルムを得ることができる。

【0033】

【発明の実施の形態】次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何等限定されるものではない。また、本実施例中の測定方法は、以下のとおりである。

【0034】(1)塗剤粒子径：サブミクロン粒子アナライザー(コールターLS230)を用いて測定した。

(2)水の接触角：自動接触角計(協和界面科学CAW)を用いて測定した。

(3)酸素透過度：同圧法(測定機：MOCON社 OXTRAN 2/20)により、 20°C 70%RHの条件で測定した。単位は $\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$ である。

【0035】

【実施例】実施例1

$12\mu\text{m}$ 二軸延伸ポリエステルフィルムに、バーコート法で20%水分散性ポリウレタン系重合体(ハイドランAP30F 大日本インキ化学工業社製)を被覆層の厚みが $0.6\mu\text{m}$ になるように塗布し、第一被覆層(a)とした。この上にアルミニウムを被覆層の厚みが $0.05\mu\text{m}$ になるよう真空蒸着法により蒸着し、第二被覆層(b)とした。得られたフィルムを $50\mu\text{m}$ のLLDPEフィルムとドライラミした後、酸素透過度を測定した。

【0036】実施例2

$25\mu\text{m}$ 二軸延伸ポリプロピレンフィルムに、バーコート法で20%水分散性ポリウレタン系重合体(ハイドランAP30F 大日本インキ化学工業社製)を被覆層の厚みが $0.6\mu\text{m}$ になるように塗布し、第一被覆層(a)とした。この上にアルミニウムを被覆層の厚みが $0.05\mu\text{m}$ になるよう真空蒸着法により蒸着し、第二被覆層(b)とした。得られたフィルムを $50\mu\text{m}$ のLLDPEフィルムとドライラミした後、酸素透過度を測定した。

【0037】実施例3

$12\mu\text{m}$ 二軸延伸ポリエステルフィルムに、バーコート法で20%水分散性ポリウレタン系重合体(ハイドランAP30F 大日本インキ化学工業社製)を被覆層の厚みが $0.6\mu\text{m}$ になるように塗布し、第一被覆層(a)とした。この上に酸化アルミニウムを被覆層の厚みが $0.03\mu\text{m}$ になるよう真空蒸着法により蒸着し、第二被覆層(b)とした。得られたフィルムを $50\mu\text{m}$ のLLDPEフィルムとドライラミした後、酸素透過度を測定した。

【0038】実施例4

$25\mu\text{m}$ 二軸延伸ポリプロピレンフィルムに、バーコート法で20%水分散性ポリウレタン系重合体(ハイドランAP30F 大日本インキ化学工業社製)を被覆層の厚みが $0.6\mu\text{m}$ になるように塗布し、第一被覆層(a)とした。この上に酸化アルミニウムを被覆層の厚みが $0.03\mu\text{m}$ になるよう真空蒸着法により蒸着し、第二被覆層(b)とした。得られたフィルムを $50\mu\text{m}$ のLLDPEフィルムとドライラミした後、酸素透過度を測定した。

【0039】比較例1

$12\mu\text{m}$ 二軸延伸ポリエステルフィルムに、アルミニウムを被覆層の厚みが $0.05\mu\text{m}$ になるよう真空蒸着法により蒸着した。得られたフィルムを $50\mu\text{m}$ のLLDPEフィルムとドライラミした後、酸素透過度を測定した。

【0040】比較例2

$25\mu\text{m}$ 二軸延伸ポリプロピレンフィルムに、アルミニウムを被覆層の厚みが $0.05\mu\text{m}$ になるよう真空蒸着

法により蒸着した。得られたフィルムを50 μ mのLLDPEフィルムとドライミした後、酸素透過度を測定した。

【0041】比較例3

12 μ m二軸延伸ポリエステルフィルムに、酸化アルミニウムを被覆層の厚みが0.03 μ mになるよう真空蒸着法により蒸着した。得られたフィルムを50 μ mのLLDPEフィルムとドライミした後、酸素透過度を測定した。

【0042】比較例4

25 μ m二軸延伸ポリプロピレンフィルムに、酸化アルミニウム被覆層の厚みが0.03 μ mになるようを真空蒸着法により蒸着した。得られたフィルムを50 μ mのLLDPEフィルムとドライミした後、酸素透過度を測定した。

【0043】結果を表1に示す。表から明らかなように、同じ基材フィルムで比較すると、実施例は比較例に*

*比べ、ガスバリア性が非常に向上していることがわかる。

【0044】

【表1】

部位	基材 フィルム	延伸 倍率	第一被覆層(a)		第二被覆層(b)		酸素透過度 ($\text{ml}/\text{h}/\text{sq}$)
			水の 透過率	厚み (μm)	厚み (μm)	厚み (μm)	
実施例1	PET	0.05	75.4	0.6	75.4	0.05	1.3
実施例2	OP	0.05	75.4	0.6	75.4	0.05	3.1
実施例3	PET	0.05	75.4	0.6	酸化Al ₂ O ₃	0.03	1.1
実施例4	OP	0.05	75.4	0.6	酸化Al ₂ O ₃	0.03	3.3
比較例1	PET	-	02.9 蒸付	無し	75.4	0.05	1.5
比較例2	OP	-	06.2 蒸付	無し	75.4	0.05	30.0
比較例3	PET	-	02.9 蒸付	無し	酸化 75.4	0.03	4.7
比較例4	OP	-	06.2 蒸付	無し	酸化 75.4	0.03	45.5

10

フロントページの続き

Fターム(参考) 3E086 AD01 BA04 BA13 BA15 BA24
BA40 BB01 BB51 CA01 CA28
4F100 AA17D AA17E AA19D AA19E
AB01D AB01E AB10D AB10E
AK01A AK51B AK51C BA03
BA05 BA06 BA07 BA10A
BA10D BA10E BA13 CC00B
CC00C DE01B DE01C EH46
EH66 GB15 GB66 JA20B
JA20C JB16A JD02 JL12D
JL12E JM01B JM01C YY00B
YY00C YY00D YY00E